

Requested document: [JP55012103 click here to view the pdf document](#)

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP55012103
Publication date: 1980-01-28
Inventor(s): KAWAMURA TAKEO; others: 01
Applicant(s):: TEIJIN LTD
Requested Patent: JP55012103
Application Number: JP19780082876 19780710
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L67/00 ; C08K3/22 ; C08K5/49
EC Classification:
Equivalents: JP1266401C, JP59037022B

Abstract

PURPOSE: To prepare a flame-retardant resin composition having remarkably improved melt stability, by compounding a thermoplastic polyester with a polycarbonate and epoxy resin prepared from a specific brominated bisphenol, a Vb group metal compound and a phosphorus compound.

CONSTITUTION: (A) A thermoplastic polyester is melt-mixed with (B) a powdery polycarbonate having the carbonate unit I (R1 and R2 are H, 1-5C alkyl, etc.; l and m are 1-4; n \geq 16), (c) a brominated bisphenol A-type epoxy compound II (a, b, c and d are 0 or 1-4; a+b+c+d > 1; K is 0 or 1-20), (D) a Vb group metal compound (pref. antimony trioxide) and (E) a phosphorus compound, wherein the amount of (B) is 1-50 parts by weight on the basis of 100 parts by weight of (A), (B):(C)=1:0.001-1:5, (B)+(C):(D) (metal content)=0.25:1-5: 1 and (C):(E)=1:0.01-1:10 by weight, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 特許出願公開

昭55—12103

④公開 昭和55年(1980)1月28日

発明の数 1

先明數	未請求
審查請求	

5/49

63/02

69/00)

(全 7 頁)

⑦発明者 松永輝雄

相模原市相南 1-2-35

⑦①出願人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑦代理人 弁理士 前田純博

相模原市中央 2-8-4

■ ■ ■

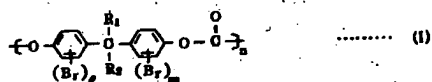
1. 発明の名称

脂 性 樹 脂 組 成 物

2. 特許請求の範囲

(A) 熱可塑性ポリエステル

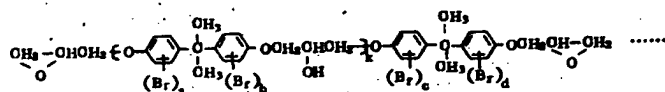
(B). 一般式 (I)



但し、式中 R_1, R_2 は夫々水素原子若しくは、炭素数 1~5 のアルキル基又は、 R_1 と R_2 とで形成する炭素数 5~12 のシクロアルカンを示す。 ℓ 、 m は夫々 1~4 の整数を示し、 n は 16 以上の数を示す。

で示されるカーボネート単位を有する化合物、

(四) 一般式 (I)



但し式中、 a, b, c および d は 0 又は $1 \sim 4$ の整数を示すが、 $a + b + c + d$ は 1 以上である。 k は 0 又は $1 \sim 20$ の数を示す。

で示される臭素化ビスフエノール系エポキシ化合物、

(四) 周期律第 Vb 族金属の化合物、および

(四) リン化合物からなる組成物であつて、

(A) 成分 100 重量部当り (B) 成分が 1 ~ 50 重量部であり、(B) 成分と (C) 成分の重量比が 1 : 0.001 ~ 1 : 5 であり、(B) 成分及び (C) 成分の總量と (D) 成分中の金属量との重量比が 0.25 : 1 ~ 5 : 1 であり、且つ (C) 成分と (D) 成分の重量比が 1 : 0.01 ~ 1 : 1.0 であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は難燃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特定の臭素化ビスフェノール類から得られるポリカーボネート及び特定のエポキシ樹脂を難燃剤として配合し、かつ、加熱安定性を大巾に改良した難燃性ポリエステル樹脂組成物

に關する。

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等で代表される熱可塑性ポリエステルは、近年射出成形等によつて電気機器の部品、その他の用途に多量に使用されている。

しかし、これらの熱可塑性ポリエステルは本来、可燃性であるため、その用途分野が限定されることから、種々の難燃化の試みがなされている。

従来、熱可塑性ポリエステルの難燃化には、主としてハロゲン化合物の難燃剤が用いられているが、これらの難燃剤は一般的に耐熱性が低かつたり、樹脂の着色若しくは物性低下を生じさせたり、または加熱したときに樹脂の表面に析出(チョーキング)して外観を悪くしたり、接着力を剥離させたりする欠陥があつた。

例えばポリエチレンテレフタレートに水酸基、カルボキシ基等の酸性基を有するハロゲン化合物を配合すると、ポリマーの粘度低下が著しく、また、ヘキサブromベンゼンの如き

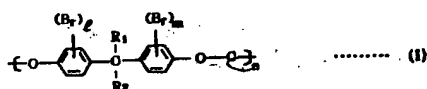
リ置換ブromベンゼンは昇華しめく、射出成形において金型表面に白色粉末となつて付着し、成形品の外観を損ない、作業性の低下を招き、金型や成形機を腐蝕させたりする欠陥を有する。

更にまた、臭素化ビスフェノール類から得られる低分子量ポリカーボネート(重合度:2~15)(特開昭48-52884号公報、特開昭49-14568号公報参照)は、チョーキングを起さないが、耐熱性が悪く、例えば200℃程度の温度に保持したり、ポリマー溶液下に放置したりするとき、ポリマーの色調、物性を低下するので好ましくない。

本発明者らは、かかる不都合のない難燃剤を見出すべく鋭意検討した結果、高重合度の臭素化ビスフェノール類から得られたポリカーボネート、特定のハロゲン含有エポキシ樹脂およびフenchon化合物を特定割合配合したものが、耐熱性も高くかつチョーキングも起さないこと、従つて、色調、外観および機械的性質等の優れた難燃性ポリエステル組成物が得られることを

知見したが、該組成物を押出あるいは射出成形機等を用いて連続成型する際に、滞留時間が若干でも長くなると溶融粘度が大巾に変化し、押出安定性が阻害されたり、流動性が低下し外観特性の悪い成形品が得られる等、熱安定性に問題があり、加熱溶融安定性のなお一層の改良が必要なことを知見した。本発明者は、更にかかる改良について鋭意検討した結果かかる組成物に対し、さらに、ある特定のリン化合物を特定量添加することにより、該組成物の物性低下をまねくことなく加熱溶融安定性が大巾に改良されることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、(A)熱可塑性ポリエステル、(B)一般式(I)

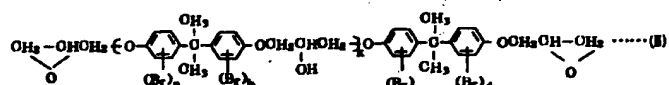


〔但し、式中、 R_1 及び R_2 は夫々水素原子若しくは炭素数1~5のアルキルまたは R_1 と R_2 と

で形成する炭素数5~12のシクロアルカンを示す。また n は夫々1~4の整数を示し、 m は16以上の数を示す。〕

で示されるカーボネート単位を有する化合物、

(C)一般式(II)



〔但し式中、 a 、 b 、 c および d は夫々0又は1~4の整数を示すが $a+b+c+d$ は1以上である。 k は0又は1~20の数を示す。〕

示される臭素化ビスフェノール系エポキシ化合物、(D)周期律表第Vb族金属の化合物および(四)

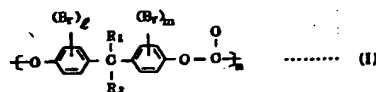
リン化合物からなる組成物であつて、(A)成分100重量部あたり(四)成分が1~50重量部であり、(四)成分と(C)成分の重量比が1:0.001~1:5であり、(四)成分及び(C)成分の総量と(四)成分中の金属量との重量比が0.25:1~5:1であり、且つ(C)成分と(四)成分の重量比が1:0.01~1:1.0であることを特徴とする難燃性樹脂

組成物に関する。

本発明において用いられる(A)成分の熱可塑性ポリエステルとは、ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステル、またはオキシカルボン酸成分若しくはこれとジオール成分からなるポリエステルであり、特にテレフタル酸又は2,6-ナフタリンジカルボン酸と炭素数2~6の脂肪族グリコールとから得られるポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンナフタレートが好ましく用いられる。当然のことではあるが、上記ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンナフタレート以外のポリエステル、例えばこれらに他の第3成分を共重合したものや他のジカルボン酸又はジオールの組合せによるポリエステルも用いることができる。これらのポリエステル中、軟化点が180~300℃のものは更に有用であり、特に成形時の最高温度が240℃~300℃となるものが好ましい。この最高温度はポリマーの温度であり、射出成形時のシリンダーの設定温度等ではない事に注意する必要がある。通常シリンダー等の設定温度より10~20℃高い温度がポリマーの最高温度と考えてよい。この様なポリエステルとして最も好ましいものはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びこれらに他の第3成分を共重合したものである。

これらのポリエステルは固有粘度が0.5以上、好ましくは0.6以上のものが好ましく用いられる。

本発明において融剤として用いられる(B)成分の化合物は、臭素化ビスフェノール類より得られるポリカーボネート、すなわち一般式(II)



式中、 l, m は夫々1~4の整数を示し、 n は16以上の数を示し、 R_1, R_2 は夫々水素原子若しくは炭素数1~5のアルキル基または R_1 と R_2 とで形成する炭素数3~12のシクロア

ルカンを示す。

で示されるカーボネート単位を有する化合物であり、臭素化ビスフェノールA、特にテトラブロモビスフェノールAから得られるポリカーボネートが好ましい。これらのポリカーボネートは平均の繰返し単位が1.6以上、好ましくは1.8以上であり、特に得られるポリカーボネートの融点が280℃以上、好ましくは300℃を越えるものが使用され得る。平均の繰返し単位の上限は5.0とするのが好ましい。繰返し単位が1.5以下のポリカーボネートは融点も低くなり、特にポリエステルと共に使用する場合に溶融時に該ポリエステルの分子量低下を引起したりするので好ましくない。

上記臭素化ビスフェノール類から得られるポリカーボネートは、例えば臭素化ビスフェノール類とホスゲンとを反応させる通常の方法で製造される。その際、ポリカーボネートの製造時にも末端封鎖剤は使用しないか、又は使用しても融点の大巾な低下を引起さないものを用いる。

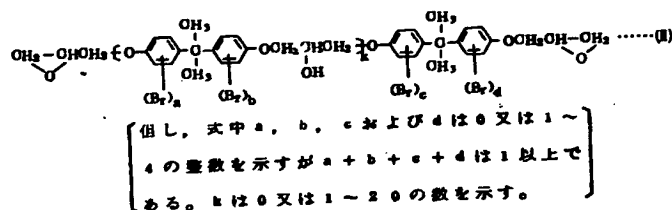
末端封鎖剤としてはハロゲン又は有機基で置換されていてもよい芳香族モノヒドロキシ化合物が挙げられる。更に、臭素化ビスフェノール類から得られるポリカーボネートの具体的製造例を示すと、テトラブロモビスフェノールA(1モル)とp-1-ブチルフェノール(0.1モル)の混合物に10%水酸化ナトリウム水溶液(1kg)及び塩化メチレン(2kg)を加えて溶解させ、温度を20~30℃の範囲内に保ち、約1.2に保ちながらホスゲンガス(2.2~3.6モル)を吹込み、ホスゲン吹込み終了後融剤として10%トリエチルアミン水溶液(2.5kg)を添加して20~30℃で3時間反応させ、反応終了後塩化メチレン層を分離し、充分水洗してからメタノール(10重量倍)中に投入し、沈殿(白色で充分ろ過可能なものである)させ、沈殿物をろ過後乾燥させる。

本発明においては上記臭素化ビスフェノール類から得られるポリカーボネートは熱可塑性ポリエステルと溶融混合する際、溶融状態である、

その粒径は小さくする事が好ましく、例えば80重量%以上の粒子が50μ以下の微小粒子である事が融融付与性、得られる組成物の物性の双方より好ましい。

特に全粒子が100μ以下、更には50μ以下であり、且つその80重量%以上が20μ以下であることが好ましい。

本発明において用いられる(II)成分の臭素化ビスフェノール系エポキシ化合物は一般式(I)



で示されるビスフェノール系エポキシ化合物であり、例えば臭素化ビスフェノール A のジグリシジルエーテルと臭素化ビスフェノール A との反応、或いは臭素化ビスフェノール A のジグリシジルエーテルとビスフェノール A との反応、

或いは、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルと臭素化ビスフェノール A との反応で得られる。前記臭素化ビスフェノール A としては特にテトラブロモビスフェノール A が好ましいが、他の臭素化ビスフェノール A (例えばジブロモビスフェノール A) も有用である。また臭素化ビスフェノール A のグリシジルエーテルとしては特にテトラブロモビスフェノール A のモノ(又はジ)グリシジルエーテルが好ましいが、他の臭素化ビスフェノール A のグリシジルエーテル(例えばジブロモビスフェノール A のモノ(又はジ)グリシジルエーテル)も有用である。前記一般式(I)で示される化合物の平均繰返し単位の数(k)は 0 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の範囲にある。k が 20 を超える高分子量の場合は成形品中への均一分散が困難となり、樹脂特性を低下させる原因にもなるので好ましくない。本発明に用いられる前記臭素化ビスフェノール系エポキシ化合物は、例えばテトラブロモビスフェノール A のジグリシジルエーテル及び/又は

ビスフェノール A のジグリシジルエーテルとテトラブロモビスフェノール A 及び/又はビスフェノール A をアルカリ金属の水酸化物、ハロゲン化物(例えば塩化リチウム、水酸化ナトリウム等)などを、触媒として80 ~ 250℃で加熱すると容易に得られる。その原平均の繰返し単位kは、臭素化ビスフェノール A のジグリシジルエーテル及び/又はビスフェノール A のジグリシジルエーテルと臭素化ビスフェノール A との配合割合を変更することにより、容易に替えられるが、あくまでも単一物質ではなく、重合度の異なるものの混合物である。また前記一般式(I)において、繰返し単位中の a, b の値は、繰返し単位毎に異なる値をとることもできる。

融融剤として用いられる一般式(I)で示される化合物の添加量は、融可塑性ポリエステル100重量部当たり、1 ~ 50重量部、好ましくは3 ~ 30重量部であり、かつ、一般式(I)で示される化合物と一般式(II)で示される化合物の重量比が1:0.001 ~ 5、好ましくは1:0.01 ~ 3を満足す

る範囲である。この重量比において、一般式(II)で示される化合物が1:0.001よりも少なくなると、本発明の目的である色調、外観および機械的性質の向上が損なわれるので好ましくない。一方、一般式(II)で示される化合物の軟化温度は一般式(I)で示される化合物の軟化温度よりはるかに低いために、前記重量比において一般式(II)で示される化合物が1:5よりも多くなると耐熱性および成形性(特に射出成形の場合には"鼻たれ"現象が多くなる。)が悪くなり、好ましくない。ここでいう"鼻たれ"とは、成形をとめたときにノズル口よりポリマーが流れでることを意味する。

本発明において用いられる(II)成分の周期律表第Ⅷ族金属の化合物は特にアンチモン化合物が好ましい。該アンチモン化合物としては更に、30%未満で分解又は系中のものと反応しないものであることが好ましく特に好ましいものは三酸化アンチモンである。その添加量は、一般式(I)および一般式(II)で示される化合物の全重

量と(4)成分中の金属量(例えばアンチモン化合物中のアンチモン金属としての重量)の割合が0.25:1~5:1の範囲にあるときが適当である。この範囲を外れる場合には、両者の相乗効果による難燃性の向上がほとんど認められなくなるので好ましくない。

本発明において用いられる(4)成分のリン化合物は、例えばリン酸やリン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸イソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジル、リン酸トリシクロヘキシル等のリン酸エステル；亜リン酸や亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリ(オ-ヒドロキシ)ブチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステル；フォスホン酸やフォスホン酸フェニル、フェニルフォスホン酸ジフェニル、フェニルフォスホン酸フェニル等のフォスホン酸誘導体；フォスフィン酸やフェニルフォスフィン酸、ジメチルフォスフィン酸メチ

ル、メチルフォスフィン酸フェニル、トリフェニルフォスフィン等のフォスフィン誘導体；トリフェニルフォスフィンオキシド；リン酸1ナトリウム、リン酸1カリウム、リン酸1リチウム等の如きリン酸の金属塩等が例示される。これらのリン化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物において、(4)成分のリン化合物の添加は、(1)成分の臭素化ビスフェノール系エポキシ化合物の安定化を第1の目標とするものであり、したがって、(4)成分の添加量は、(1)成分との重量比関係で1:0.01~1:10の範囲量添加される。

さらにまた、(4)成分のリン化合物の添加は、(4)成分の熱可塑性ポリエステルと(4)成分の臭素化ポリカーボネートとのエステル交換反応の抑制にも寄与していると思われる。

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の添加物、例えばガラス繊維、カーボン繊維、ウイスキー鋼、無機充填剤、

緩衝剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、改質剤、着色剤等を含有せしめてもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を含有せしめてもよい。

なお、ポリエステル製造時にポリエステルの色調、熱安定性等を改善する目的で触媒活性を抑制或いは消失させるためにリン化合物を添加することがあるが、かかる場合このリン化合物の添加量は前記リン化合物(4)の添加量には算入しない。

本発明の樹脂組成物は種々の方法で、例えば、各成分を共に押出混合機中に供給して成形用ペレットを作る。あるいは、各成分をドライブレンドし得られた組成物を直接射出成形またはトランスファー成形に供する等の方法で製造することができる。

以下実施例により本発明を詳述する。なお、例中の部は重量部を意味する。また、芳香族ポリエステルの極限粘度はオルソクロロフェノー

ルを標準として35℃で測定したものである。

さらに成形物の特性は下記方法により測定した。

(1)流動性：成形機；射出成形機

金型；スパイラルモールド

(断面：厚さ1mm、巾10mm)

シリンダー温度；230℃

金型温度；60℃

射出圧力；1,000 kg/cm²

上記条件下で成形した膜のスパイラル長さ(単位cm)をショット毎に測定した。結果としては、成形開始時、5ショット目、10ショット目、15ショット目および20ショット目の値のみを示す。

(2)引張試験：ASTM D-638の方法。

(3)耐熱性：引張試験用ダンベル表面の内服観察で判定した。

(4)耐熱性：UL-94(成形片厚さ1/32インチ)の方法。

(5)ブローイング：185℃×2時間保持後の内服観察。

実施例 1 ~ 3 及び 比較例 1 ~ 3

120℃で5時間乾燥したポリブタレンテレフタレート(固有粘度1.01)1.00部当り、一般式(I)で示されるテトラブロモビスフェノールAとホスゲンおよび1-ブチルフェノールから得られたポリカーボネート、一般式(II)で示されるテトラブロモビスフェノールAのジグリシエーテルおよびテトラブロモビスフェノールAから得られたエポキシ化合物、三酸化アンチモン及び表1に示すリン化合物、並びに場合によつては、ガラス繊維、乾燥時の落下防止剤等を表1に示した割合で配合し、65mm/φの押出機を用いてシリンダー温度250℃で熔融混合押出し、ペレットを得た。なお本実施例に用いた前記ポリカーボネートおよびエポキシ化合物の粒子径は10μであり、三酸化アンチモンの粒子径は1μ以下であつた。

得られた樹脂組成物を射出成形したものの特性を表1に示す。

比較として、本発明の樹脂組成物からリン化

表 1

項目	例	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
組	一般式(I)で示される重合度(n)	17	17	20	20	17	17
	ポリカーボネート 添加量(部)	11.0	11.0	13.5	13.5	14.0	14.0
	一般式(II)で示される重合度	1	1	2	2	3	3
	エポキシ化合物 添加量(部)	3.5	3.5	4.5	4.5	5.0	5.0
	三酸化アンチモン 添加量(部)	7.5	7.5	14.5	14.5	13.0	13.0
成	リン化合物種類	トリメチルホスフェート	—	リン酸1ナトリウム	—	トリブチルホスフェート	—
	添加量(部)	0.2	0	1.0	0	0.5	0
	ガラス繊維 添加量(部)	0	0	57.5	57.5	65.0	65.0
物	乾燥時の落下防止剤種類	—	—	—	—	*カネエースB-28	*カネエースB-28
	添加量(部)	0	0	0	0	17.0	17.0
組	流動性	—	—	—	—	—	—
	成形開始時 (cm)	43	38	54	52	43	38
	5ショット目 (cm)	43	37	54	49	43	36
	10ショット目 (cm)	44	36	53	46	42	34
	15ショット目 (cm)	43	33	53	42	42	31
	20ショット目 (cm)	44	30	53	39	42	28
の	引張強度 (kg/cm ²)	630	625	1,400	1,390	1,310	1,290
	破断伸度 (%)	10	10	4	4	4	4
	外観特性**	○	△	○	×	○	×
	燃焼性	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0
性	テロレーキング	認められず	認められず	認められず	認められず	認められず	認められず

(註) * : 旭硝子化学工業株式会社

** : ○は流れ模様がなく、外観良好、△は流れ模様が有り、外観不良、×は流れ模様が著しく外観不良

合物を取り除いた組成物についても、前記と同様に評価した。その結果も表1に示す。

表1から明らかなように、本発明の樹脂組成物は流動性における各ショット毎のスパイラル長さの変化が極めて少く、溶融熱安定性が極めて良好であるのに比較して、リン化合物を含まない比較例はスパイラル長さの絶対値も低く、ショット毎に逐次スパイラル長さが短くなっており、シリンダー内での滑溜により流動性が大巾に変化し、溶融熱安定性に問題のあることを示している。また外観特性も本発明の樹脂組成物の方が優れている。

特許出願人 寺人株式会社

代理人 弁護士 前田 純

